

关于手性问题的讨论

史志强*

陕西师范大学物理系, 西安 710062

本文是对《中国科学》一个编者按的商榷和讨论。文章指出手性是手性对称性的破缺, 并举例说明了手性对称性和手性的本质区别。手性化合物的一对对映体有不同的生物活性和药物活性, 这决不是个别极端的例子, 而是非常普遍存在的。生物体内参与蛋白质组成的氨基酸是手性的, 但它们既不全都是左旋的, 也不全都是右旋的, 只能说它们全部都是 L 构型的。蛋白质的结构是复杂的, 我们不能笼统地说蛋白质是右旋的, 只能说蛋白质二级结构中的 α -螺旋结构是右旋的。最后, 我们分析了对手性定义的几种错误表述, 并指出产生这些错误的原因。

关键词: 手性; 氨基酸的手性; 蛋白质的手性

早在 1811 年, 法国物理学家阿喇果就发现了物质的旋光性, 从而开启了手性研究的纪元, “手性”这一科学术语正是英国物理学家开尔文引入的。但是在很长的历史时期, 手性一直是化学家们关注的课题, 他们痴情于各种手性化合物的合成与应用, 为生物学家研究生命的手性提供了科学依据。直到 1957 年, 宇称不守恒被发现以后手性才再次进入物理学家的视野。20 世纪物理学最辉煌的成就之一是建立了标准模型, 它在本质上是一种手性理论, 完美地描述了宇宙中只存在左旋中微子和右旋中微子、在 β 射线中左旋电子远多于右旋电子等手性实验事实。

现在, 湍流、等离子体、超流、超导、超冷原子和量子光学等方向上, 也出现了许多关于手性的研究论文, 手性已经是基础与交叉学科广泛研究的主题。2018 年, 南京市高淳区速诚基础与交叉科学研究中心组织举办了第一届“手性流动与结构国际研讨会”, 会议聚焦基础物理、(等离子体) 流体力学、天文以及工程领域的手性研究, 成果不菲, 《中国科学》为此开辟和组织了“物理、力学和天文中的手征性”专题[1], 陈鹏飞教授特为这个专题写了编者按, 从而为手性研究提供了又一个良好的交流平台。在我们研究和讨论手性问题时, 有时会出现关于手性对称性和手性的一些模糊甚至错误说法, 为了有利于手性科学的发展, 避免大家交流时引起不必要的误解和混乱, 本文尝试结合编者按详细而又通俗地澄清关于手性的一些基本事实和概念。

什么是手性? 这是研究手性的首要问题。

如果两个物体互成镜像, 但它们不能重合在一起, 则称这两个物体是手性对称的。在手性对称的两个物体中, 如果有一个发生缺陷或者不存在, 则成为手性不对称的。我们关注手性实际上是研究自然界的手性不对称性, 而不是手性对称性, 所以常把手性不对称性简称为手性, 进而定义: 手性是手性对称性的破缺[2]。

螺丝钉可以有左旋螺丝钉和右旋螺丝钉, 它们是手性对称的, 但我们生活中用的螺丝钉绝大部分是右旋的, 这种数量上的差异破坏了原有的手性对称性, 使螺丝钉成为是手性的。这种数量的不对称性形成的手性还有很多, 例如, 藤本植物的攀缘茎是螺旋向上生长的, 其缠绕方向有的是右旋的, 有的是左旋的, 但是绝大多数是右旋的, 少量是左旋的, 所以藤本植物攀缘茎缠绕的方向是螺旋手性的。再如, 自然界中大多数海螺、田螺和蜗牛的外壳都是右手螺旋结构, 因而是螺旋手性的; 发生在北半球的低压气旋是由外

* zqshi@snnu.edu.cn

向内沿逆时针方向旋转的，没有顺时针旋转的气旋，与此相反，南半球的低压气旋是顺时针方向旋转的，没有逆时针旋转的气旋，南、北半球气旋的旋转方向正好相反，从而形成旋转手性。

同样的道理，在粒子物理中电子有左旋的和右旋的，这表明它们是手性对称的，而不是手性的，只当在 β 衰变中左旋电子远多于右旋电子时，我们才能说电子是手性的。再如，在等离子体和湍流等流体系统中也会产生旋涡[3]，但有旋涡不等于就是手性的。如果在整个流体中左旋旋涡数目和右旋旋涡数目相等，则它们是手性对称的，是没有手性的。如果左旋与右旋的数量不相同，则手性对称性就被破坏了，因而成为部分手性的。如果右旋多于左旋，则该流体是右旋手性的；如果左旋多右旋，则该流体是左旋手性的。如果只有左旋旋涡，或者只有右旋旋涡，则是百分之百手性的。

电磁学中有四个右手定则，它们分别是确定感生磁场方向的右手定则、确定洛伦兹力方向的右手定则、确定感生电流方向的右手定则以及确定电磁波传播方向的右手定则。有的科普书据此就说这些右手定说明电磁学是手性的，这显然是不对的。例如，左手螺线管和右手螺线管是手性对称的，当给这两个螺线管通上电流时，它们中的电流方向必然是相反的。磁场是由电流产生的，电流的方向改变了，感生磁场的方向必然也要跟着改变，从而使得两个螺线管中电流产生的磁场方向都遵从右手定则，这说明右手定则是手性对称的，因而而不是一种手性现象。

手性可分为结构手性和功能手性两种[4][5][6]。结构手性是互为镜像的两个物体在自然界存在的数量不同，其中之一的数量比较少，或者根本不存在，上面的例子都是结构手性。功能手性是结构手性的拓展，它表现为互为镜像的两个物体的物理性质、化学性质、数学意义、生物活性、药物活性、生物的行为和习性等功能不同，或者说它们的功能不能“互为镜像”，从而使手性对称性被破坏了。功能手性使手性的表现形式更为多样化，成为自然界多样性与复杂性的重要特征之一。

手性对称性的典型例子是人的左手和右手，它们互成镜像，但不能重合在一起。然而，全球大约有 90% 的人都是右撇子，他们的右手用得更多，左手用得少，如用右手使筷子、右手写字、右手刷牙、右手投掷、右手弹琴、右手握球拍、右手穿针引线、伸出右手握手、举起右手敬礼、握起右拳宣誓，等等。这种差异使两只手的操作能力不能“互为镜像”，因而成为手性不对称的，并且说手的功能是手性的。同样，也有少数人是左撇子，他们的左手用得更多，右手用得少，这样的手也是功能手性。当然，有极少数人左、右手使用的频率和功能差不多一样，这样的手则是无手性的。再如，一只手的指甲涂了红色指甲油，另一只手的指甲涂了紫色指甲油，则手性表现为两只手的颜色不能“互为镜像”；给一只手喷洒了香水，另一只手没有喷洒香水，则手性表现为两只手的味道不能“互为镜像”，等等。

一种化合物可以有两种不同的空间结构，它们互为镜像但不能重合，因而是手性对称的。这两种结构的化合物溶液能够使偏振光的振动面以光线方向为轴分别沿顺时针方向和逆时针方向旋转，化合物的这种性质叫做光学活性，或者叫旋光性，它的大小用比旋度量度。顺时针方向旋转的叫右旋，其比旋度为正，用符号(+)表示，逆时针方向旋转的叫左旋，其比旋度为负，用符号(-)表示。可见，这种比旋度的不同破坏了原有的手性对称性，从而使该化合物成为手性化合物，并且把前者叫右旋体，后者叫左旋体。右旋体和左旋体虽然有相同的密度、比重、熔点、沸点、凝点、溶解度、折射率、分子式和光谱性质等，但不能由此就说它们有完全相同的物理性质。因为它们的比旋度符号相反，所以它们的物理性质是不同的。

认为右旋体和左旋体有完全不同的化学性质的观点也是不准确的。右旋体和左旋体与非手性物质发生作用时具有相同的化学性质，只是与其他手性物质（手性溶剂、手性试剂、手性辅助剂和手性催化剂等）发生作用时才具有不同的性质。例如，在手性溶剂中有不同的溶解度；与手性试剂或手性催化剂反应时有不同的反应速度。手性化合物的这种性质在手性合成中具有重要意义。

右旋体和左旋体不但有不同的物理和化学性质，而且在生物机体中的药物活性（抑制或杀灭细菌、病

毒和寄生虫，以及抗癌、消炎、镇痛、毒副作用、吸收、分布和代谢速率等）有着显著差异。例如，左旋氯霉素是广谱抗生素，而右旋氯霉素则不是；右旋扑尔敏的抗过敏作用比左旋体强 100 倍；哈乐是治疗前列腺增生的药物，左旋体的活性大约是右旋体的 320 倍；左旋异丙肾上腺素的支气管舒张作用比右旋异丙肾上腺素强 800 倍；左旋咪唑是广谱驱肠虫药，右旋咪唑却是抗抑郁药，并有呕吐的副作用；右旋氯胺酮有麻醉或镇痛作用，而左旋氯胺酮却有兴奋和使心理失调的作用；右旋苯丙胺是减肥药，而左旋苯丙胺（安非他明）则是精神兴奋药，因有成瘾性而被列为毒品，等等。不但给人治病的药物有手性，很多农药也有手性。例如，右旋丙烯菊酯杀虫活性远大于左旋体，二者的最高活性差异可达 500 倍；右旋六六六杀虫剂比左旋六六六的降解速度更慢，毒性持续的时间更长，对环境的影响更大；市场上的敌草强、灭草强、都尔、稻乐思等除草剂都是左旋的。我们的味觉和嗅觉也与化合物的手性有关，例如，橘子中的柠檬烯是右旋体，所以吃起来酸甜可口，而柠檬中的柠檬烯是左旋体，吃起来就酸的呲牙；烹饪用的味精也是一种手性化合物，它是右旋的。

“作为一个极端的例子，同一种药物，其右旋异构体疗效显著，而左旋异构体则可能是致命的毒物。”从上面的述说可以看出，右旋体和左旋体有不同的生物活性和药物活性，这决不是个别极端的例子，而是非常普遍存在的，并且随着“手性时代”的到来，日常生活中接触的手性化合物将会越来越多，它已经成为现代生活中不可缺失的要素。特别是与人类健康密切相关的手性药物的品种与日俱增，面对种类繁多的手性药物，我们不禁要问：我服用的药是不是手性的？如果是手性的，那么一个是左旋体，另一个是右旋体，它们有什么不同的药效和毒副作用？我们该选哪一个？药物的手性已经不仅是医生、药物生产者和销售者必备的知识，也逐渐成为我们普通老百姓必须具备的用药常识。

构成生物体的主要物质是蛋白质、氨基酸、葡萄糖、核糖、卵磷脂、脑磷脂和胆固醇等大分子有机化合物。这些化合物可以有两种互为镜像的空间立体结构，类似于左手和右手，因而成为手性对称的。但在生物体中，它们只存在其中的一种，或者只存在左旋体，或者只存在右旋体，例如，生物体中的葡萄糖是右旋的，核糖是左旋的，卵磷脂和脑磷脂是右旋的，胆固醇是左旋的。遗传物质 DNA 是右手双螺旋结构，RNA 是右手单螺旋结构。

然而，认为“生物体内的氨基酸都是左旋的”的观点则是错误的。在自然界的各种生物中发现的氨基酸接近 300 种，但参与蛋白质组成的氨基酸只有 20 种，其中 19 种是手性化合物，它们的比旋度见表。从表不难看出，这些氨基酸既有右旋的，也有左旋的，例如，缬氨酸和丙氨酸等是右旋的，亮氨酸和色氨酸等是左旋的。

在化学上，手性分子的几何结构用 L 构型和 D 构型表示。氨基酸的构型用

20 种基本氨基酸和它们的比旋度

氨基酸名称	比旋度 $[\alpha]_D^{25}$	氨基酸名称	比旋度 $[\alpha]_D^{25}$
缬氨酸 (V)	+5.6°	脯氨酸 (P)	-85.3°
亮氨酸 (L)	-11.0°	半胱氨酸 (C)	-16.5°
异亮氨酸 (I)	+12.4°	酪氨酸 (Y)	-11.7°
甲硫氨酸 (M)	-10.0°	丙氨酸 (A)	+1.8°
苯丙氨酸 (F)	-34.5°	谷氨酰胺 (Q)	+6.3°
色氨酸 (W)	-31.3°	天冬氨酸 (D)	+5.0°
赖氨酸 (K)	+13.5°	谷氨酸 (E)	+12.0°
苏氨酸 (T)	-27.5°	丝氨酸 (S)	-7.5°
精氨酸 (R)	+12.5°	天冬酰胺 (N)	-5.3°
组氨酸 (H)	-38.5°	甘氨酸 (G)	—

氨基作为参照，把氨基在右边的称为 D 构型，在左边的称为 L 构型。研究发现，19 种氨基酸的构型都是 L 构型，没有 D 构型，这样就从几何结构上进一步说明了生物体内氨基酸的手性特征。因此，生物体内的氨基酸是手性的，但是我们不能说它们都是左旋的，也不能说它们都是右旋的，只能说它们都是 L 构型的。

认为“葡萄糖、蛋白质和 DNA 则都是右旋的”，这话不完全对。我们说葡萄糖是右旋的，是说它的比旋度是右旋的，说 DNA 是右旋的，是说它的空间结构是右旋的，但说蛋白质是右旋就不好说

了。蛋白质是由氨基酸构成的，它有复杂的几何结构。我们不能说氨基酸都是左旋的，或者是右旋的，同样，我们也不能笼统地说蛋白质是左旋的或者右旋的。蛋白质的一级结构就是一条许多氨基酸链接起来的肽链，没有任何手性结构。蛋白质的二级结构是肽链的局部空间结构，有 α -螺旋、 β -折叠、 β -转角和无规则卷曲等结构单元，其中只有 α -螺旋是右旋螺旋结构，其他结构单元没有手性结构。蛋白质的三级结构和四级机构是在二级结构的基础上进一步盘曲折叠形成的。由此可见，我们不能笼统地说蛋白质是右旋的，只能说蛋白质的 α -螺旋结构是右旋的。

生物体中大分子有机化合物的右旋体和左旋体在数量上的这种差异破坏了原有的手性对称性，从而使生命成为是手性的。因为生命是手性的，所以有生物活性的天然产物大都是手性的。所谓天然产物，就是自然界生物（动物、植物和微生物）体中的各种化合物。例如，存在于植物体中的天然有机碱（又叫生物碱）都是手性化合物，吗啡、可卡因、黄连素、奎宁、尼古丁、莨菪碱、紫杉醇等是左旋的，而喜树碱和、长春西汀等是右旋的。临床使用的抗生素大都是从微生物培养液中提取的天然手性化合物，它们也是手性的，例如，链霉素、氯霉素、四环素、土霉素、金霉素、强力霉素、甲砒霉素、红霉素、罗红霉素、螺旋霉素、头孢哌酮等都是左旋的，而青霉素、庆大霉素、灰黄霉素、阿莫西林、头孢氨苄，头孢拉定，头孢克洛、头孢呋辛等都是右旋的。

天然产物不但是手性的，而且大多数是生物体需要的、有用的手性化合物，因而生物不会由于手性选择性而饿死或者无药可治。例如，人体需要的氨基酸是L构型，天然存在的氨基酸正是L构型的；人体需要的葡萄糖是右旋的，自然界中分布最广的淀粉也正是右旋葡萄糖的聚合物；右旋维生素C是抗坏血酸，新鲜蔬菜和水果中的维生素C就是右旋的；被称为生育酚的维生素E是右旋的，果蔬、蛋类和食用植物油等中的维生素E恰好就是右旋的，等等。生物碱种类繁多，结构庞杂，是人类最早使用和研究的天然有机化合物，至今仍有广阔的应用前景。例如，左旋麻黄素有平喘、升高血压的作用，从麻黄中提取的麻黄素正是左旋的。可见，生物碱是天然的，也是手性的，并且也是治病的良药。中国传统医学使用的药物大部分是植物，其中的有效成分正是天然的手性物质。

生命是手性的，所以生物的新陈代谢具有手性选择性，它要求生物的食物和药物必须是手性的，并使生物的排泄物也是手性的。生命是手性的，它使得绝大多数天然产物都是手性的，从而使得每一种生物都生活手性环境之中，手性环境为手性生物提供了它所选择的手性物质。大自然中的生物世界由此构成一个手性循环系统，生命的手性和自然界的手性协同并存，它是生物赖以生存和繁衍的保障。那种认为生命虽然是手性的，但是大自然可以不是手性的想法是错误的。

综上所述，手性与手性对称性有着本质区别，手性是手性对称性的破缺。但是，我们经常看到一些对手性的错误定义，例如，在目前的百度百科词条中说：“手性一词指一个物体不能与其镜像相重合。”类似的观点认为手性“就跟左手和右手一样，不同手征性（简称手性）的同一种分子其结构呈现镜像对称，且两者不可重合。”这些说法显然是把手性对称性等同于手性，从而混淆了手性与手性对称性的本质区别。目前百度知道词条中定义“手性指左手与右手的差异特征。”是什么差异特征？没有说清楚，所以也是不恰当的。为什么会产生这种错误呢？在化学里，物体与其镜像被称为对映体，有机化合物的一对对映体的空间几何结构是手性对称的。但是，有机化合物必定都有旋光性，而且一对对映体的比旋度符号是相反的，这种不同使得它们的物理性质不能“互为镜像”，从而破坏了原有的手性对称性，使其成为手性不对称的。这就是说，有机化合物同时具有几何结构的手性对称性和旋光性的手性不对称性，两种属性共存，因此，定义“手性一词指一个物体不能与其镜像相重合”不会发生任何歧义。然而，从前面列举的许多例子可以看出，当把这个定义推广到化学之外的领域就会发现它是错误的。

感谢朱建州教授非常有益的讨论和建议。

参 考 文 献

1. 物理、力学和天文中的手征性专题. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020 年第 4 期
2. 史志强, 手性探秘, 人民教育出版社, 2017 年, 第一章
3. Jian-Zhou Zhu¹, Wei-hong Yang and Guang-Yu Zhu. Purely helical absolute equilibria and chirality of (magneto) fluid turbulence. J. Fluid Mech, 2014, 739: 479-501
4. 史志强, 关于手性定义的讨论, chinaXiv: T202006.00140
5. 吴全德. 科学的对称之美. 科学时报, 2005-08-09
6. Hegstrom R A, Kondepudi D K. The Handedness of the Universe. *Scientific American*, **1990**, **262**(1): 108-115

Discussion on Some Handedness Problems

Zhi-Qiang Shi

Department of Physics, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

This paper discusses an editor's note of Chinese Science Physics, Mechanics & Astronomy. The paper points out that handedness is the breaking of handedness symmetry and illustrates the essential difference between handedness symmetry and handedness by many examples. A pair of enantiomers of chiral compounds have different biological and drug activities, this is by no means an example of individual extremes, but rather very ubiquitous. Amino acids that make up proteins in organisms are handedness, but they are not all left-handed or all right-handed. They are all L configurations. Protein structure is complex, but it can not be said to be dextral in general, we can only say that the α - helix structure in the protein secondary structure is right-handed spiral structure. Finally, several misrepresentations of the definition of handedness are analyzed and the reasons for these errors are pointed out.

Keywords: handedness, the handedness of Amino acids, protein handedness